Année scolaire
1952-1953

THÈSE

N° 5

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

(Diplôme d'État)

PAR

Jean FAURE

PHARMACIEN-CHIMISTE DE 1re CLASSE DE LA MARINE
LICENCIÉ ÈS SCIENCES
CERTIFIÉ D'ÉTUDES SPÉCIALES DE SÉROLOGIE
CERTIFIÉ D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE CHIMIE BIOLOGIQUE

Né à Le Vigan (Lot), le 27 Juin 1927

1° — Thèse : DOSAGE TOXICOLOGIQUE DE L'ARSENIC ET DE L'ANTIMOINE SEULS OU EN MÉLANGE APRÈS HYDROGÉNATION ÉLECTROLYTIQUE.

2° — QUESTION PROPOSÉE PAR LA FACULTÉ : LES PEINTURES SOUS-MARINES TOXIQUES.

Travail du Laboratoire de Toxicologie et Hygiène Appliquée
de la Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux
(Professeur R. CASTAGNOU)

Soutenue le Lundi 21 Décembre 1953 devant la Commission d'examen.

MM. CASTAGNOU, professeur..... *Président*
VITTE, professeur .....
QUILICHINI, maître de conférences agrégé..... *Juges*
CALAS, professeur à la Faculté des Sciences..

BORDEAUX
IMPRIMERIE E. DROUILLARD
3, PLACE DE LA VICTOIRE, 3

1953

Année scolaire
1952-1953

THÈSE

N° 5

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

(Diplôme d'État)

PAR

Jean FAURE

PHARMACIEN-CHIMISTE DE 1re CLASSE DE LA MARINE
LICENCIÉ ÈS SCIENCES
CERTIFIÉ D'ÉTUDES SPÉCIALES DE SÉROLOGIE
CERTIFIÉ D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE CHIMIE BIOLOGIQUE

Né à Le Vigan (Lot), le 27 Juin 1927

1° — Thèse : DOSAGE TOXICOLOGIQUE DE L'ARSENIC ET DE L'ANTIMOINE SEULS OU EN MÉLANGE APRÈS HYDROGÉNATION ÉLECTROLYTIQUE.

2° — QUESTION PROPOSÉE PAR LA FACULTÉ : LES PEINTURES SOUS-MARINES TOXIQUES.

Travail du Laboratoire de Toxicologie et Hygiène Appliquée
de la Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux
(Professeur R. CASTAGNOU)

Soutenue le Lundi 21 Décembre 1953 devant la Commission d'examen.

MM. CASTAGNOU, professeur..... *Président*
VITTE, professeur .....
QUILICHINI, maître de conférences agrégé..... *Juges*
CALAS, professeur à la Faculté des Sciences..

BORDEAUX
IMPRIMERIE E. DROUILLARD
3, PLACE DE LA VICTOIRE, 3

1953

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

DOYENS HONORAIRES : MM. DUPÉRIÉ, CHELLE.
DOYEN : M. PORTMANN. — **ASSESSEUR** : M. SIGALAS.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. A. MANDOUL, GUYOT, ANDÉRODIAS, ROCHER, LANDE, DUVERGEY, CARLES, LEURET, PÉRY, LABAT, CHARRIER, DUBREUIL, CRUCHET.

PROFESSEURS :

	MM.
Clinique médicale	CREYX / BROUSTET
Clinique chirurgicale	PAPIN / MASSÉ
Clinique d'accouchements	RIVIÈRE
Clinique gynécologique	MAGENDIE
Anatomie pathologique et microscopie clinique	DE GRAILLY
Anatomie	DUFOUR
Anatomie générale et histologie	MAYER
Hygiène et Clinique de la tuberculose	PIÉCHAUD
Médecine légale et médecine du travail	DERVILLÉE
Electroradiologie et clinique d'électricité médicale.	REBOUL
Chimie	MESNARD
Matière médicale	GOLSE
Pharmacie	VITTE
Physiologie	FABRE
Clinique médicale des maladies des enfants.	FONTAN
Zoologie et parasitologie	SIGALAS
Pathologie générale et expérimentale	SARIC
Clinique ophtalmologique.	BEAUVIEUX
Clinique chirurgicale infantile et orthopédie	POUYANNE
Clinique des maladies infectieuses	AUBERTIN
Chimie biologique et médicale	TAYEAU
Physique médicale et pharmaceutique	PIFFAULT
Médecine coloniale et Clinique des maladies exotiques	BONNIN
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	JOULIA
Clinique des maladies des voies urinaires	DARGET
Clinique des maladies nerveuses et mentales	DELMAS-MARSALET
Clinique d'oto-rhino-laryngologie	PORTMANN
Toxicologie et hygiène appliquée	CASTAGNOU
Clinique odonto-stomatologique	DUBECQ
Botanique et cryptogamie	GIRARD
Thérapeutique	N...
Hydrologie thérapeutique et climatologie	DUBARRY

PROFESSEUR SANS CHAIRE :

BLANQUET (Physique pharmaceutique).

MAITRES DE CONFÉRENCES AGRÉGÉS :

	MM.
Parasitologie	PAUTRIZEL
Physiologie	Mlle ROUGIER
Bactériologie	MOUSTARDIER
Anatomie pathologique	LÉGER
Anatomie	RIGAUD
Pharmacie (1re Section)	R. GOLSE
Pharmacie (2e Section)	MASQUELIER / QUILICHINI
Pharmacie (3e Section)	CAZAUX
Biochimie médicale	NEUZIL
Pathologie expérimentale	FAURE

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

	MM.
Médecine générale	F.-J.TRAISSAC / BERGOUIGNAN / LENG-LÉVY / LAVIGNOLLE / MORETTI / N...
Chirurgie générale	LAUMONIER / CHAVANNAZ / VILLAR / TINGAUD / DEPAULIS
Obstétrique	CHASTRUSSE / FAUGÈRE
Ophtalmologie	BESSIÈRE
Oto-rhino-laryngologie	DESPONS
Dermatologie et syphiligraphie	LE COULANT
Pédiatrie et puériculture	VERGER
Médecine légale et médecine du travail	L'ÉPÉE
Electro-radiologie	LACHAPÈLE
Odonto-stomatologie	BENOIT
Urologie	LANGE

AGRÉGÉ LIBRE :

M. MAHON (Obstétrique).

COURS COMPLÉMENTAIRES :

	MM.
Médecine opératoire	LAUMONIER
Accouchements	CHASTRUSSE
Puériculture	VERGER / PÉRY
Législation pharmaceutique	N... / COUSTOU
Anatomie	CABANIÉ
Cryptogamie	LAUBIE
Obstétricie sociale	MAHON
Organographie et physiologie végétale	TEMPÈRE
Chimie biologique analytique	MARQUEVIELLE
Chimie analytique	BABIN
Pathologie chirurgicale	LAUMONIER / VILLAR
Zoologie pharmaceutique	BAILENGER

Le Secrétaire de la Faculté : ROUGERIE.

Par délibération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les Thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle entend ne leur donner ni approbation ni improbation.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

INTRODUCTION

L'idée directrice de ce travail fut d'appliquer la réaction colorée céruléomolybdique de DENIGÈS au dosage toxicologique de l'arsenic.

Etant donné sa haute sensibilité et son aisance de réalisation, elle devait donner, à priori, d'excellents résultats. Mais la réaction céruléomolybdique étant commune aux phosphates et aux arséniates, il devenait nécessaire d'extraire l'arsenic du liquide de destruction. C'est évidemment l'hydrogénation sous forme de AsH_3 qui réalisait au mieux cette séparation. L'hydrogène arsénié devait être ultérieurement fixé intégralement sous forme d'arséniate. Ayant été à même de constater sur l'appareil de CHELLE-LAMBERT l'aisance et la simplicité de l'hydrogénation électrolytique, nous nous sommes appliqué, dans un premier temps, à perfectionner cet appareil; c'est l'objet du chapitre premier.

Par la suite, nous avons essayé de déterminer si la présence des composés oxygénés du phosphore pouvait perturber la réaction arséniomolybdique : il n'en est rien, comme le démontre le chapitre II.

Dans le chapitre III, nous avons ouvert une parenthèse dans notre travail en modifiant la technique de CRIBIER et LÉONARDON, basant l'estimation non plus sur la longueur de la tâche, mais sur la valeur de la coloration obtenue sur une surface connue du papier réactif.

Ce n'est donc qu'au chapitre IV que l'étude proprement dite que nous nous étions proposée fut entreprise. Il nous

fallait pour cela déterminer un réactif capable d'oxyder intégralement AsH_3 en As_2O_5 et tel qu'il ne puisse perturber ultérieurement la réaction arséniomolybdique.

Devant les bons résultats obtenus dans l'étude précédente, nous avons de ce fait appliqué notre idée, en la modifiant selon les besoins de la cause, à la détection de l'antimoine; c'est l'objet du chapitre V.

Finalement, dans la dernière partie, en conjuguant les résultats des deux précédents chapitres, nous pouvons proposer une technique simple et aisée de dosage d'arsenic et d'antimoine à l'état de mélange.

Ce travail fut intégralement réalisé au Laboratoire de Toxicologie et Hygiène appliquée de la Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.

CHAPITRE PREMIER

Mise au point d'un appareil électrolytique en vue de la production d'hydrogène arsénié.

La méthode classique de production de AsH_3 consiste dans l'utilisation du couple hydrogénant $Zn - SO_4H_2$. Ce procédé présente des inconvénients : le zinc renferme toujours des traces d'arsenic ou d'antimoine qui influencent la diagnose et le dosage ultérieur. Il faut donc le purifier et l'une des meilleures méthodes à ce sujet est celle de JEAULNES.

Autre inconvénient majeur : la production de l'hydrogène n'est pas régulière; la réaction, très vive au début, décroît avec le temps. De ce fait, l'hydrogénation risque de ne pas être quantitative; en outre, l'AsH_3 peut ne pas avoir le temps d'être intégralement dissocié dans le tube chaud.

C'est pour ces raisons que l'on s'est adressé à la production d'hydrogène par électrolyse d'une solution d'acide sulfurique. La pureté de l'hydrogène et la régularité de son dégagement sont garanties. Cette méthode, d'ailleurs, est générale et dépasse le cadre de l'hydrogène arsénié.

Elle a été utilisée pour la première fois, dans le sens où nous l'avons employée, par Lord KELVIN, au Government Laboratory. Il a créé un appareil de MARSH électrolytique devenu officiel en Angleterre. CHELLE et LAMBERT [1], en

(1) Thèse Pharmacie, Bordeaux, 1927.

France, reprirent la question et mirent au point en 1927 un autre appareil, dont nous avons retenu le principe.

Cet appareil présente toutefois des inconvénients que nous nous sommes proposé de réduire. La séparation anode-catode y est faite à l'aide d'un vase poreux; de ce fait :

— Des ions arsenicaux arrivent à diffuser assez aisément vers l'anode à travers la paroi et échappent ainsi à l'hydrogénation;

— Le vase absorbe de l'arsenic et, après chaque opération, il est nécessaire de le calciner au moufle en présence d'acide chlorhydrique, pour l'éliminer sous forme de chlorure volatil;

— Enfin, ce vase poreux introduit une résistance parasite importante qui entraîne une élévation de température préjudiciable au bon rendement de l'hydrogénation (surtout pour la détection de l'antimoine).

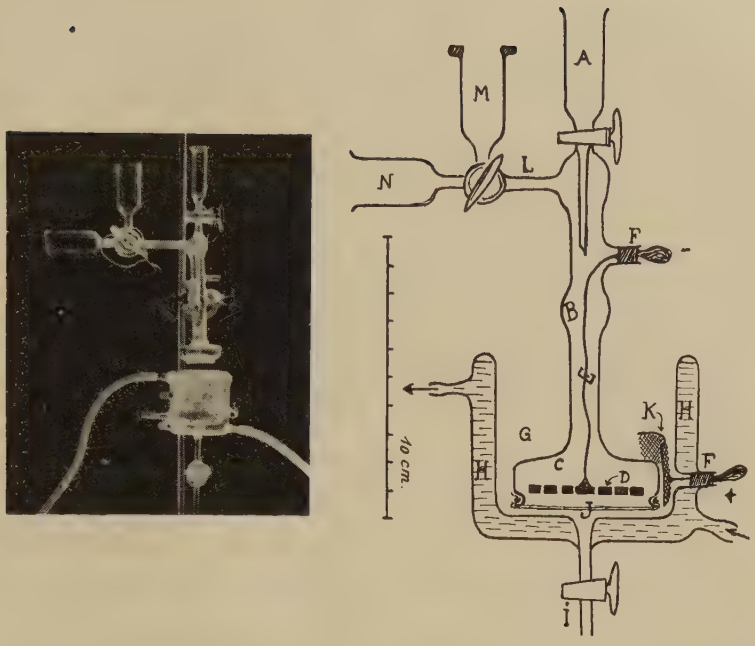
Après une étude approfondie de la question, nous avons mis au point l'appareil suivant, qui nous a donné toute satisfaction.

Description de notre appareil

Il comprend :

a) Un vase en verre Pyrex cylindrique A à double paroi qui constitue à la fois le compartiment anodique et le réfrigérant. A la partie inférieure se trouve fixé un robinet permettant, sans démontage, l'élimination du liquide anodique.

Latéralement, un fil de platine isolé traverse les deux parois du réfrigérant; il est soudé intérieurement à une grille ou une plaque de platine de forme annulaire, ayant pour dimensions 1 cm de haut sur 10 cm de long, épousant la forme intérieure du bac anodique. L'extrémité extérieure du fil est contenue dans un petit tube en verre obturé au plomb fondu et dans lequel se trouvent incluses à la fois son extrémité distale anodique et une anse, en



a, remplissage du bac catodique (SO_4H_2 1/5, solution arsénicale en temps opportun); *b*, cloche catodique de minimum de capacité évitant les projections; *c*, bac catodique de 25 à 30 ml de capacité utile; *d*, catode en plomb chimiquement pur, perforée (2,5 cm de diamètre); *e*, fil de platine d'amenée du courant catodique; *f*, bornes extérieures (du plomb fondu et solidifié sert d'intermédiaire entre le fil de platine intérieur et le fil de cuivre extérieur, on évite ainsi la rupture par écrouissage du fil de platine aux bornes); *g*, bac anodique; *h*, réfrigérant annulaire; *i*, vidange du bac anodique; *j*, membrane hémiperméable; *k*, grille anodique semi-annulaire en platine; *l*, tube abducteur des gaz catodiques; *m*, allonge à bord supérieur rodé utilisée pour le Cribier électrolytique; *n*, allonge pour adaptation d'un tube de Marsh ou de dégagement.

torsade, de fil de cuivre. On assure ainsi un excellent contact avec le fil du générateur et on évite la rupture par écrouissage, à l'usage, du fil de platine.

b) Une partie centrale mobile, d'une seule pièce, s'adaptant exactement dans la loge intérieure anodique. C'est une cloche en verre B portant un renflement. Elle est soudée au sommet avec un tube à entonnoir C muni d'un robinet, et se termine à la base par un élargissement cylindrique D

destiné à contenir la catode et le liquide catodique. La partie inférieure présente une ouverture circulaire avec gorge, permettant la fixation de la membrane hémiperméable. De la zone supérieure, partent latéralement deux tubes de verre : l'un E, étroit, contient le fil de platine catodique et sa sortie est assurée selon la même technique que celle décrite précédemment; l'autre F, de diamètre plus important, servant au dégagement, aboutit à un robinet à trois voies permettant de diriger le courant gazeux, soit dans le cylindre G (en vue du dosage de AsH_3 par la méthode de Cribier), soit dans le cylindre H identique à celui de l'appareil de Marsh classique et répondant au même but.

c) La catode est formée par un disque en plomb, chimiquement pur (préparé spécialement par nos soins), circulaire et percé de petits trous. Il est suspendu et soudé à sa partie supérieure au fil de platine traversant le diverticule E.

d) La membrane hémiperméable : l'enceinte catodique D est isolée par une membrane hémiperméable, de fabrication aisée : tendre sur l'ouverture de la partie D une toile de gaze double que l'on fixe sur la gorge inférieure à l'aide d'un fil noué autour de la cloche. Cette partie est alors exactement trempée dans du collodion officinal et séchée spontanément à l'air libre. On effectue ce traitement deux fois de suite. A condition d'observer ces indications et de la placer sous l'eau en dehors des usages, la membrane peut servir une trentaine d'heures environ. Par temps chaud, cette membrane est difficile à réaliser. Nous avons également utilisé avec succès une membrane en cellophane qui a l'avantage d'être toute prête.

e) L'appareillage électrique à courant continu est constitué par un redresseur classique pouvant débiter 10 ampères au maximum. Un ampèremètre et un voltmètre renseignent constamment sur l'intensité et la différence de potentiel existant aux bornes de la cellule. Des rhéostats

en série permettent de faire varier le courant au gré de l'opérateur.

Fonctionnement de l'appareil

On verse 20 ml d'une solution aqueuse à 20 p. 100 en volume d'acide sulfurique (d = 1,84) dans le vase anodique. Puis on introduit dans le tube à entonnoir C une certaine quantité de liquide à examiner, dont l'acidité ne dépasse pas 20 p. 100 en volume de SO_4H_2. On rince l'entonnoir avec quelques millilitres de SO_4H_2 dilué. Le robinet est fermé et on actionne le système réfrigérant. Le contact est mis et on règle l'intensité à 2,5 ampères. Nous savons, d'après les travaux de Lambert, que cette intensité correspond à un dégagement de 10,75 ml d'hydrogène à la minute. La marche est régulière. L'opération est poursuivie généralement durant six heures.

Essai a blanc de l'appareil

Avant d'entreprendre tout dosage d'arsenic, nous avons essayé, chaque fois, notre appareil en introduisant seulement 20 ml de SO_4H_2 à 20 p. 100 dans les compartiments anodique et catodique. Ceci est nécessaire, afin de vérifier la pureté du plomb, de l'acide et la possibilité d'une souillure provenant d'un traitement antérieur. L'essai, après six heures d'électrolyse, doit être négatif, ce qui est le cas général, la méthode utilisée étant celle décrite au chapitre II.

Tels sont la description et le fonctionnement de l'appareil que nous avons mis au point. Les essais qui nous ont permis d'atteindre ce but sont exposés ci-dessous.

Etude de la réaction d'hydrogénation catodique

1° *Etude de la réaction d'hydrogénation en fonction de la position de l'anode*

Nous avons constaté une différence très sensible dans la formation de AsH_3, suivant que l'anode était placée laté-

ralement ou bien au fond de la cuve. Nous avons introduit dans l'appareil 80 mcg d'arsenic, sous forme d'arséniate de soude, et déterminé la quantité restant à la catode, pour chacune des deux positions de l'anode. Pour cela, l'électrolyse est arrêtée après un certain temps de marche, le liquide catodique est recueilli quantitativemnt et l'arsenic restant y est dosé par la méthode de Cribier.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Arsenic restant a la catode pour une dose initiale de 80 mcg.

	Anode au fond	Anode latérale
Après 1 h. 30	56	44
— 3 heures	35	24
— 5 heures	30	0
— 6 h. 30	18	0

Ce tableau montre que, lorsque l'anode est inférieure, l'hydrogénation catodique est beaucoup plus lente à s'effectuer. L'explication de ce phénomène nous a été donnée par l'étude du liquide anodique. L'expérience nous a montré qu'il s'y forme de l'acide persulfurique et, plus particulièrement, de l'acide monopersulfurique qui, diffusant à travers la membrane dans le bac catodique, s'oppose à l'hydrogénation.

Nous avons, en effet, identifié l'acide SO_5H_2 par ses réactions analytiques :

a) Mise en liberté immédiate d'iode au contact d'iodure de potassium;

b) Formation de peroxydes noirs avec les sels de nickel, cobalt, manganèse;

c) Apparition d'une coloration noire violacée au contact d'α naphtol.

L'influence du dégagement d'oxygène gazeux est également manifeste; il arrive à traverser la membrane hémiperméable et, dans le bac catodique, retarde la réduction de l'acide arsénique. *Il est donc nécessaire d'utiliser l'appareil avec l'anode en position « latérale ».*

2° *Etude de la formation de AsH_3 en fonction du temps. Problème de la diffusion anodique*

Le gros inconvénient que l'on pourrait attendre de cette méthode hydrogénante est la diffusion, de la catode à l'anode, du groupement arsenical. Il était donc nécessaire, avant d'entreprendre toute expérimentation, d'en définir la valeur. Dans ce but, nous avons opéré sur une dose moyenne de 80 mcg d'arsenic, avec anode latérale. Après une certaine durée de fonctionnement, l'électrolyse est stoppée et l'arsenic non transformé en AsH_3 est dosé dans le liquide catodique et dans le liquide anodique, par la méthode classique de CRIBIER.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

ARSENIC DE DÉPART (80 mcg)	ARSENIC		ARSENIC TRANSFORMÉ EN AsH_3	POURCENTAGE DE DIFFUSION
	ANODIQUE	CATODIQUE		
Après 30 mn...	0	60	20	0
— 1 heure.	2	48	30	2,5
— 1 h. 30..	3	41	36	3,7
— 3 heures.	4	24	52	4
— 5 heures.	5	0	75	6,3

Ce tableau indique :

a) Que tout l'arsenic catodique est hydrogéné en cinq heures pour une prise initiale de 80 mcg;

b) Que la diffusion est manifeste et progressive. Elle atteint au maximum 6,3 p. 100 de la dose mise en jeu.

3° *Etude de la diffusion anodique en fonction de la quantité d'arsénic mise en jeu*

Nous avons enfin étudié la diffusion en fonction de la quantité d'arsenic introduite à la catode, pour des doses

comprises entre 10 et 100 mcg. Dans chacune de ces expériences, l'électrolyse a duré six heures, temps au bout duquel le liquide anodique était analysé.

La diffusion apparaît à partir de 30 mcg, dose pour laquelle elle s'élève à 2 mcg. En dessous de 20 mcg, elle n'a jamais lieu. D'une façon générale, elle affecte 6 à 7 p. 100 de la quantité d'arsenic. Le chiffre maximum enregistré a été celui de 10 p. 100.

Nota. — Nous avons fait un essai avec une prise de 80 mcg en utilisant l'anode en position « au fond ». Après six heures et demie d'électrolyse, il reste 18 mcg d'arsenic à la catode, mais le liquide anodique en est exempt.

La diffusion, dans ce cas, n'a donc pas lieu : la pression de l'oxygène sur la membrane empêche les ions arsenicaux de la traverser.

Conclusions. Avantages et inconvénients de l'appareil

Cet appareil, dont les caractéristiques viennent d'être définies, permet de supprimer avantageusement l'ancienne méthode d'hydrogénation par le couple $Zn - SO_4H_2$.

L'hydrogène qu'il produit est rigoureusement pur et la réaction se fait d'une manière *régulière* et *automatique*, sans nécessiter l'attention continuelle de l'opérateur.

Il offre trois possibilités de dosage de l'arsenic, permettant d'opérer soit par la méthode de Marsh, soit par celle de Cribier (chapitre II), soit par celle exposée au chapitre III.

D'autre part, il réalise une technique générale d'hydrogénation et peut être utilisé avec fruit pour le dosage de l'arsenic, de l'antimoine, du sélénium, du tellure.

On pourra lui reprocher qu'une partie du corps à doser échappe à l'hydrogénation par suite de la diffusion anodique. Toutefois, cette diffusion n'a lieu que pour des doses supérieures à 20 mcg, et nous avons déterminé qu'au delà elle était de l'ordre de 7 p. 100. On peut donc utiliser un facteur de correction pour exprimer le résultat (100/93).

Dans le cas du Cribier électrolytique (chapitre II), l'erreur due à la diffusion n'est pas à envisager, puisque cette méthode étant comparative, la gamme étalon est établie dans les mêmes conditions que le dosage.

Dans les autres cas (chapitre III), on pourra soit utiliser le coefficient de correction, soit opérer une deuxième électrolyse avec le liquide anodique.

La technique et l'appareil d'hydrogénation électrolytique étant maintenant établis dans les meilleures conditions que nous ayons pu réaliser, nous avons tenté une application à la formation d'hydrogène phosphoré, arsénié et antimonié, c'est-à-dire en réalité à la caractérisation ou au dosage des dérivés phosphorés, arséniés, antimoniés susceptibles d'être transformés par l'hydrogène naissant en leurs hydrures correspondants.

Cette étude fait l'objet des chapitres suivants.

CHAPITRE II

Application de l'appareil électrolyseur à l'hydrogénation des hypophosphites. Réaction nouvelle de l'ion hypophosphoreux.

La recherche toxicologique du phosphore est délicate; en effet, ce métalloïde s'oxyde rapidement dans les viscères pour donner successivement les acides hypophosphoreux, phosphoreux et phosphorique. Dusart et Blondlot ont mis au point une méthode de recherche des ions $PO_2H_2^-$ et PO_3H^{--}, basée sur leur réduction en PH_3 par l'hydrogène naissant.

Cet hydrogène est obtenu par action de SO_4H_2 dilué sur le zinc. Etant donné les avantages de l'hydrogénation électrolytique, nous avons essayé d'utiliser notre appareil en vue du dosage des hypophosphites.

Le principe de la méthode peut se schématiser de la façon suivante : après hydrogénation électrolytique d'hypophosphites ou de phosphites, le PH_3 est recueilli dans de l'eau bromée où il est oxydé en PO_4H_3. L'ion ainsi formé est dosé par céruléomolybdie.

Les conditions opératoires de l'hydrogénation étant les mêmes que celles décrites précédemment, nous n'y reviendrons pas.

Tous nos essais ont été effectués avec une solution de PO_2H_2Na à 2,839 g par litre, c'est-à-dire dont 1 ml correspond à 1 mg de P ou 2,093 mg de PO_2H_3.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant.

PO_2H_2Na EN MCG DE P INTRODUIT A LA CATODE	PO_4H_3 RETROUVÉ EN MCG DE P		
	Temps d'électrolyse		
	6 heures	12 heures	18 heures
100 mcg	1	2	3,5
500 mcg	2	4	8
1.000 mcg	3,6	7	15,5

OBSERVATIONS. — 1° Il est donc pratiquement impossible de faire le dosage d'un hypophosphite en passant par l'intermédiaire de PH_3. Certains auteurs ont signalé qu'il était nécessaire de poursuivre l'hydrogénation pendant plus de trois cents heures pour obtenir ce résultat.

2° L'ion phosphorique, soumis à un traitement similaire, ne nous a jamais donné, même à dose massive et après une durée d'hydrogénation de dix-huit heures, aucune trace de PH_3. *Ce fait est capital à signaler, car il n'y aura pas lieu de tenir compte de la présence des phosphates lors de la recherche de l'arsenic.*

Devant cet échec, nous avons mis au point une réaction colorée des hypophosphites, basée sur leur pouvoir réducteur. Nous avons remarqué que si l'on fait agir une solution d'hypophosphite de sodium sur le réactif phosphomolybdique au bain-marie bouillant, on voit apparaître une coloration bleue dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en PO_2H_3. Ce corps, en effet, réduit à chaud l'ion molybdique en ion molybdeux, ce qui, en présence de PO_4H_3 du réactif, entraîne la formation d'un complexe phosphoconjugué céruléomolybdique, de coloration bleue : (4 MoO_3, MoO_2) PO_4H_3.

Nous avons réalisé notre étude avec le réactif phosphotungstomolybdique, car il s'est avéré plus sensible que le précédent.

Son mode de préparation est le suivant [1] :

On introduit dans un Bécher de 1.000 ml :

Molybdate d'ammonium	47,60 g
Tungstate de soude	5 g
Solution de soude à 10 p. 100	200 ml
Eau distillée	200 ml.

On fait bouillir pour chasser complètement l'ammoniaque (environ trente minutes). On refroidit et dilue à 350 ml. On ajoute alors 125 ml de PO_4H_3 à 60° Baumé et de l'eau distillée pour avoir un volume de 500 ml.

Technique du dosage. — Dans un tube à essai en pyrex, jaugé à 5 ml, on introduit :

1 ml du réactif précédent,

4 ml de solution à essayer.

On immerge dans un bain-marie bouillant pendant une heure. Après refroidissement, on ramène le volume à 5 ml par addition d'eau distillée. On examine alors au photomètre, avec écran orangé, et on compare à deux courbes de référence (10 à 100 mcg et 100 à 1.000 mcg par ml). Cette méthode, sans être spécifique, est d'une très grande sensibilité.

---

(1) Denigès, Chelle, Labat. — Chimie analytique. Masson, éditeur.

CHAPITRE III

Application de l'appareil électrolyseur au dosage de l'arsenic. Modification de la méthode de Cribier.

La méthode classique de Cribier présente quelques inconvénients qui nous sont apparus au cours de nombreuses expériences.

1° En premier lieu, les essais à blanc sont rarement négatifs. Cette cause d'erreur est imputable au zinc qui contient des traces d'arsenic, ou bien, ce qui est fréquent, il est souillé par de l'antimoine. Il nous paraît important d'insister sur ce fait qui est rarement mentionné dans la littérature : l'hydrogène antimonié forme une tache sur le papier au chlorure mercurique, de couleur gris-noir, dont l'intensité décroît avec le temps. Dans ces conditions, il est difficile de faire un dosage rigoureux d'arsenic.

2° La comparaison des taches est délicate. L'intensité de leur teinte n'est pas toujours la même en tous les points de leur surface; leur étalement n'est pas uniforme et, surtout à la partie terminale, les teintes s'étagent et s'estompent plus ou moins régulièrement, allant du brun au jaune.

3° Sur un papier de Cribier, les deux côtés sont impressionnés, la tache est double. Si l'on compare ces deux côtés, il est courant de remarquer que la longueur des taches est différente sur les deux faces.

Les conditions idéales requises pour doser AsH_3 par la méthode de Cribier sont, à notre avis, les suivantes :

a) Production d'hydrogène exempt de AsH_3 exogène;

b) Obtention de taches de mêmes teintes et nettement démarquées;

c) Obtention de taches de même longueur.

Notre appareil à hydrogénation résout la première condition. Quant aux deux autres, elles sont incompatibles : obtenir une tache dont la longueur est proportionnelle à l'intensité entraîne forcément un dégagement gazeux parallèle au papier, ce qui exclut d'une façon absolue l'égalité des teintes et leur démarcation nette.

La réalisation la plus pratique nous est apparue la suivante : nous avons pensé à diriger le courant gazeux perpendiculairement au papier réactif. Le côté du papier faisant face au courant gazeux doit être impressionné et la teinte doit être uniforme. Pour obtenir une démarcation nette, nous avons opéré sur un orifice circulaire.

Hefti [1] a déjà utilisé cette technique pour doser l'arsenic dans les papiers peints. Il prévoit deux dimensions de taches, définies par leur diamètre :

8 mm pour une dose d'As inférieure à 20 mcg,

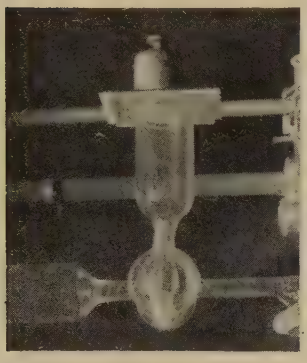
16 mm pour les doses supérieures.

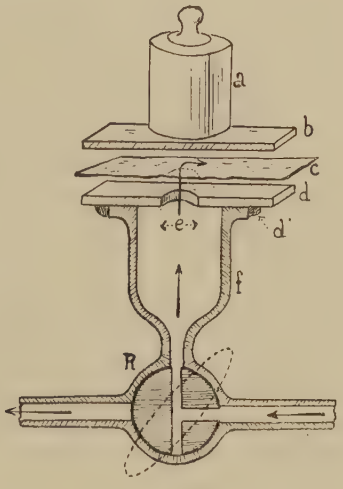
Mais l'hydrogénation se fait par le couple $Zn - SO_4H_2$ et le papier réactif est préparé à l'aide d'une solution chaude saturée de $HgCl_2$. D'autre part, la réaction ne dure que vingt minutes, ce qui est nettement insuffisant.

L'inconvénient réside dans la saturation possible de tout le sel mercurique. Alors que cette saturation est recherchée dans le Cribier classique, ici elle doit être évitée à tout prix. La question est résolue en augmentant la surface de contact. Il sera donc nécessaire de faire varier cette surface, *de telle sorte qu'il existe pour chaque surface une concentration limite maximum à ne pas dépasser et une autre, minimum, de sensibilité.*

(1) *Treadwell*, **2**, 194.

d) D'après les études de Griffon et Jaulnes, il est nécessaire, dans le Cribier classique, d'introduire l'acide sulfurique par fractions successives. Ainsi tout l'arsenic se transforme en hydrure, sinon, précisent ces auteurs, une fraction importante reste dans l'appareil. La méthode électrolytique évite cet inconvénient en permettant l'hydrogénation intégrale de l'arsenic.





a, poids de 100 g; *b*, plaque de verre rodée assurant l'adhérence du papier réactif; *c*, papier réactif; *d*, plaquette de verre perforée et rodée, lutée à la paraffine (*d'*), par sa face inférieure, sur la tulipe; *e*, diamètre de l'ouverture de dégagement des gaz; *f*, tulipe verticale de l'appareil électrolytique; *R*, robinet à trois voies permettant d'utiliser l'appareil électrolytique soit en Cribier (flèche verticale), soit en Marsh (flèche horizontale).

L'appareil. — A la sortie de l'électrolyseur, se trouve un robinet à trois voies pouvant diriger le gaz vers deux diverticules élargis : l'un, horizontal, sur lequel on peut adapter un tube de Marsh classique; l'autre, identique mais vertical, à bord rodé. Sur ce rodage, on fixe à l'aide de paraffine fondue une plaque de 5 × 5 cm, elle-même rodée et percée en son centre d'un orifice circulaire de diamètre plus ou moins grand.

Sur cette plaque, on dépose le papier réactif qui y est appliqué par une autre plaque de verre non perforée de 5 × 5 cm supportant un poids de 100 g.

Tout le gaz est donc obligé de traverser le papier avant de se dégager dans l'atmosphère.

Les papiers réactifs se préparent en immergeant à 20° dans une solution de chlorure mercurique à 5 p. 100 des feuilles de papier à dessin de WATTMANN, pendant vingt minutes. On les fait ensuite sécher à l'obscurité et on découpe au centre des carrés de 5 cm de côté. Lorsque l'opération est terminée, on fixe classiquement la tache, en plongeant pendant dix minutes le papier dans une solution d'iodure de potassium à 10 p. 100.

On lave ensuite à l'eau distillée et on sèche.

Résultats. — Avec notre appareil, nous avons confectionné une gamme étalon comprise entre 1 et 100 mcg.

Nous disposions pour nos recherches de quatre modèles de plaques perforées que nous désignerons par ordre croissant du diamètre d'ouverture D_1, D_2, D_3, D_4.

Nous avons résumé, sur le tableau suivant, les doses pour lesquelles conviennent ces différents diamètres.

	DIAMÈTRE	SURFACE
De 0,5 mcg à 5 mcg : D_1	5 mm	0,196 cm²
De 5 » mcg à 40 mcg : D_2	10 mm	0,785 cm²
De 40 » mcg à 50 mcg : D_3	15 mm	1,766 cm²
De 50 » mcg à 100 mcg : D_4	19 mm	2,833 cm²

LIMITE DE SENSIBILITÉ DE LA MÉTHODE

Nous sommes arrivé, par cette méthode, à déceler une quantité d'arsenic de 0,5 mcg. Nous avons pensé qu'il serait possible de l'améliorer encore en diminuant la concentration en chlorure mercurique dans le papier réactif.

Nous en avons préparé avec des solutions de titres inférieurs.

Notre hypothèse a été confirmée par l'expérience :

Avec un papier préparé avec une solution à 1 p. 100, nous avons obtenu une tache particulièrement nette pour une dose de 0,5 mcg. Dans ces conditions, le papier contenant peu de mercure, il est évident qu'il ne faut pas l'utiliser pour de trop fortes doses d'arsenic. Déjà, pour 5 mcg, les deux faces sont impressionnées.

Nous avons ensuite opéré avec des papiers préparés avec une solution à 0,5 p. 100 : ceci est une limite pour la sensibilité de la réaction, car nous n'avons pas obtenu de résultats au-dessous de cette concentration.

Autrement dit, la limite de sensibilité dépend de trois facteurs : la dose d'arsenic, la concentration en bichlorure du papier et le diamètre de la fenêtre.

Avec un papier préparé à partir de la solution à 0,5 p. 100, nous avons obtenu des taches pour les doses de 0,25 mcg, 0,1 mcg et même 0,05 mcg. Nous avons donc ramené la limite de sensibilité de $0{,}5\ 10^{-3}$ mg à $0{,}5\ 10^{-4}$ mg.

A la suite de ces expériences, nous avons été amené à doser la quantité de $HgCl_2$ contenue dans les papiers utilisés, à la fois par mg et par cm^2 de papier. Les résultats sont mentionnés dans le tableau suivant.

Solution de $HgCl_2$ à :	$HgCl_2$ en mg/mg de papier	$HgCl_2$ en mg/cm^2
5 p. 100	0,09	1,28
1 p. 100	0,049	0,64
0,5 p. 100	0,039	0,49
Saturée à 20°	0,126	1,78

Avantages de la méthode

Sa remarquable sensibilité permet d'apprécier l'arsenic normal d'un sujet, en lui faisant une simple prise de sang de 10 ml.

Cette méthode procure, dans le cas d'une expertise, une excellente pièce à conviction.

Les taches sont faciles à comparer aux taches-étalons. Conservées à l'obscurité, elles gardent leur intensité pendant plusieurs mois.

Nous espérons que cette étude rendra des services dans le domaine toxicologique de l'arsenic. En effet, pour l'établir, nous avons conjugué les avantages de la méthode de Cribier à ceux de la production électrolytique de l'hydrogène arsénié, synthèse que nous appellerons « Cribier électrolytique ».

CHAPITRE IV

Dosage colorimétrique de quantités d'arsenic comprises entre 0 et 100 mcg.

Etant donné la sensibilité de la réaction céruléomolybdique de Denigès, qui s'applique également aux arséniates, nous avons pensé qu'il serait intéressant de l'utiliser pour doser de très petites quantités d'arsenic. Mais il ne saurait être question d'opérer cette réaction directement sur un liquide de destruction, vu la présence d'ion phosphorique normal et, d'autre part, l'importante acidité du milieu qui, ainsi que nous l'avons vérifié, doit être inférieure à 1 p. 100 d'acide sulfurique en volume pour une bonne réaction.

Il nous fallait donc extraire l'arsenic de ce milieu complexe. La solution qui nous a paru la meilleure consiste à passer par l'intermédiaire de l'arsine que l'on réoxydera ultérieurement en ion arsénique. On aura ainsi une séparation aisée phosphate-arséniate.

Nous avons vu, en effet, antérieurement, que l'ion phosphorique hydrogéné ne donne lieu à aucune formation de PH_3, donc que seul AsH_3 sera susceptible de se dégager.

La première étape de ce processus a été étudiée en détail dans le chapitre premier. Pour réaliser le deuxième temps, il nous fallait trouver un oxydant capable de transformer *intégralement* l'hydrure d'arsenic en ion arsénique. Ce sont les résultats obtenus dans cette étude que nous allons exposer.

I. — Première étape. Transformation de l'ion arséniate

L'ion arsénique est transformé en arsine par électrolyse avec l'appareil et le protocole opératoire précédemment décrits. A la sortie de l'appareil, le gaz est amené, par l'intermédiaire d'un tube en vinyle, dans la solution oxydante contenue dans un ou plusieurs barboteurs de Maquenne.

Etude de la réaction arsénio-céruléomolybdique de Denigès [1]

Cette réaction, classique de l'ion P_2O_5, s'applique également avec succès à l'ion As_2O_5 et permet son dosage. La coloration bleue obtenue est due à la formation d'un complexe dit « arsénio-conjugué céruléomolybdique » qui prend naissance lorsque les trois éléments suivants sont en présence : MoO_2 — MoO_3 — As_2O_5, suivant la réaction :

$$2\ MoO_2 + 8\ MoO_4H_2 + AsO_4H_3 \rightarrow (4\ MoO_3,\ MoO_2)^2,\ AsO_4H_3,\ 4\ H_2O.$$

Les réactifs que nous rappelons se préparent dans les conditions suivantes :

a) Liqueur sulfomolybdique A : dissoudre, à chaud, 10 g de molybdate d'ammonium dans 100 ml d'eau bidistillée [2]. Refroidir. Ajouter 100 ml de SO_4H_2 (d = 1,84). Conserver dans des flacons en verre jaune. Etendre au quart pour l'usage.

b) Liqueur sulfomolybdeuse B : réduire le réactif précédent dilué au quart par de la tournure de cuivre. Laisser ainsi en contact permanent.

Pour le dosage, ajouter à la solution arsénicale :

V gouttes de réactif A,

III gouttes de réactif B.

Porter, selon Denigès, douze secondes à l'ébullition.

(1) Denigès. — *Annales de Chimie*, 1930.

(2) Nous avons employé de l'eau bidistillée pour préparer tous nos réactifs, afin d'éviter l'action parasite de l'ion P_2O_5. Nous avons également nettoyé à l'eau bidistillée la verrerie utilisée dans nos manipulations. A condition de respecter ces conditions, les essais témoins sont toujours négatifs.

1° *Etude de la réaction avec le réactif molybdeux-molybdique.* — Nous avons remarqué que la coloration bleue commence à apparaître à froid, et cela dans un temps d'autant plus court que la teneur en arsenic est plus forte : nous avons obtenu les résultats suivants :

Arsenic dans la prise (en mcg)		Apparition de la coloration
	1.000.....	Avant une minute.
De 800 à	100.....	Entre une et cinq minutes.
	80.....	Après dix minutes.
	60.....	Après treize minutes.
	40.....	Après dix-sept minutes.
	20.....	Après trente minutes.
	10.....	Après cinquante-cinq minutes.
	8.....	Après soixante-cinq minutes.
	6.....	Après une heure vingt.
	4.....	Après une heure cinquante.
	2.....	Après deux heures quinze.

En résumé :

Coloration avant une minute	As $>$ 1 mg
— entre une et cinq minutes	1 mg $>$ As $>$ 0,1 mg
— entre cinq et soixante minutes.	0,1 mg $>$ As $>$ 0,01 mg
— entre une heure et deux heures.	10 mcg $>$ As $>$ 4 mcg
— nulle après deux heures	As $\leq$ 2 mcg

Ce tableau fixe donc sur la teneur en arsenic dans des limites précises. Nous ajouterons que, pour les essais effectués entre 2 et 80 mcg, nous avons constaté par la suite un accroissement spontané de l'intensité de la coloration qui atteint son maximum au bout de cinq jours, à température ordinaire.

Le temps de chauffage donné par Denigès (douze secondes d'ébullition) paraissant un peu empirique, nous avons préféré opérer au bain-marie bouillant et comparer nos mesures au photomètre de Hellige, avec écran orangé.

Pour des doses constantes d'arsenic, nous avons fait varier le temps de chauffage : trente secondes, quarante

secondes, une minute, deux minutes, quatre minutes, dix minutes, et déterminé l'intensité maximum de teinte.

Des résultats obtenus découle la technique suivante : tout d'abord, on opère à froid, pour déterminer si la dose est située au-dessus ou au-dessous de 60 mcg, selon que la coloration apparaît avant ou après treize minutes.

Si As < 60 mcg : chauffer quatre minutes au bain-marie bouillant;

Si As > 60 mcg : chauffer trente secondes seulement.

Laisser refroidir spontanément durant vingt minutes et faire la lecture photométrique.

En résumé, *la technique de dosage* est la suivante :

5 ml de liquide à analyser,

V gouttes de réactif A,

III gouttes de réactif B.

Agiter. Attendre treize minutes.

a) Premier cas : il se développe une teinte bleue, la dose est donc supérieure à 60 mcg. Porter alors au bain-marie bouillant trente secondes. Effectuer la lecture vingt minutes après.

b) Deuxième cas : il ne se développe aucune teinte, la quantité d'aresenic dans la prise est inférieure à 60 mcg. Porter alors au bain-marie bouillant durant quatre minutes. Lire vingt minutes après.

Sensibilité de la réaction. — Elle se situe à 0,2 mcg, dose pour laquelle la coloration bleue est encore nettement visible à l'œil, alors que l'essai témoin sur de l'eau bidistillée est incolore.

2° *Etude de la réaction céruléomolybdique à l'aide du chlorure stanneux.* — On peut également réaliser la coloration en formant extemporanément le réactif molybdeux : on ajoute à un excès de réactif molybdique un réducteur convenable, tel que le chlorure stanneux. La technique est la suivante :

5 ml de solution arsenicale,

IV gouttes de réactif A,

I goutte de $SnCl_2$ dont nous allons voir la préparation.

La coloration bleue, dans ces conditions, apparaît à froid, instantanément.

Nous n'employons pas le réactif stanneux indiqué par Denigès, car il donne rapidement un louche faussant la lecture photométrique. Nous l'avons préparé dans les conditions suivantes :

Dans un Erlenmeyer de 50 ml, introduire quelques granules d'étain pur, 2 ml de HCl (d = 1,19) et 10 ml d'eau bidistillée. Recouvrir d'un petit entonnoir. Chauffer légèrement et laisser l'attaque se poursuivre pendant une heure.

Diluer à 50 ml. Titrer cette solution au permanganate 0,1 N. Tous nos dosages ont été réalisés avec une solution de chlorure stanneux dont 1 ml correspond à 1,3 ml de MnO_4K 0,1 N.

Il est à noter que la limite de sensibilité est la même que précédemment. Cette dernière technique nous semble toutefois préférable à la précédente.

II. — Etude des différents oxydants utilisés pour la transformation de AsH_3 en AsO_4H_3

Ces oxydants doivent répondre à certaines conditions : en effet, ils doivent permettre de réaliser ultérieurement la réaction céruléomolybdique.

Cette réaction ne peut se faire qu'en milieu ni oxydant, ni réducteur, ni trop acide. C'est l'ion molybdeux qui, pour une part importante, conditionne la réaction. C'est la raison pour laquelle l'oxydant employé, qui doit être en excès massif afin de permettre une transformation intégrale de AsH_3 en As_2O_5, doit, postérieurement à cette action, pouvoir être rigoureusement détruit par un processus n'apportant pas un excès de réducteur et maintenant son intégrité totale à As_2O_5. Aussi, nous sommes-nous attaché à l'utilisation des halogènes déjà cités par Reckleben et

Lockemann [1] qui signalent que le meilleur fixateur d'AsH_3 est l'iode [2].

a) *Utilisation de l'eau bromée*

Nous avons employé de l'eau bidistillée saturée de brome par agitation. Dans le barboteur de Maquenne, précédemment décrit, on introduit 1 ml de brome pur et 7 ml d'eau bromée. La teneur en brome de la solution diminue par suite de l'entraînement de l'halogène par le flux gazeux. Mais chaque fois que le gaz arrive au fond de la cloche, il affleure le niveau du brome juste au moment où il est chassé brutalement par le serpentin. Cette secousse remet en solution une nouvelle quantité de brome.

Lorsque l'électrolyse est terminée, on transvase le liquide dans un tube à essai en pyrex jaugé à 10 ml et lavé à l'eau bidistillée. On rince l'appareil deux fois avec 1 ml d'eau bidistillée. On chasse le brome par ébullition. On laisse refroidir et ramène le volume à 10 ml. On pratique le dosage sur 5 ml selon l'une ou l'autre des deux techniques précédemment indiquées et on se reporte à une courbe d'étalonnage. On double le chiffre obtenu pour avoir la dose d'arsenic de la prise de départ. (Pour augmenter la sensibilité, on pourra utiliser la totalité du liquide de barbotage dont on réduira le volume à 5 ml, ou bien on opérera avec un barboteur de Maquenne de volume plus petit.)

Résultats. — Nous avons remarqué que, pour les doses d'arsenic supérieures à 20 mcg, et compte tenu de la diffusion anodique déjà étudiée, nous obtenions des résultats légèrement inférieurs à la dose de départ. Cet inconvénient n'est pas imputable à l'électrolyse, mais à l'oxydation qui n'est pas quantitative. Elle le devient en ajoutant un deuxième barboteur identique au premier dont on traitera le liquide de la même façon.

(1) Reckleben & Lockemann. — *Zentralbl. anal. Chem.*, 1908, **47**, 105.
(2) Reckleben & Lockemann. — *Zentralbl. angew. Chem.*, 1906, **19**, 275.

Nous avons réalisé cinq expériences concernant les doses suivantes :

20, 40, 60, 80, 100 mcg.

Pour chacune, nous avons établi un « bilan », en dosant l'arsenic, non seulement dans le liquide de barbotage, mais aussi dans le liquide catodique et anodique par la méthode de « Cribier électrolytique ».

Résultats :

Prise de départ	Dosage		Anode	Catode
	Barboteur I	Barboteur II		
20 mcg	19	0,8	0	0
40 mcg	32	4	4	0
60 mcg	45	10	5	0
80 mcg	67	7	5	1
100 mcg	71	12	7	0

b) *Utilisation de l'eau iodée saturée*

Pour préparer ce réactif, nous introduisons dans un Erlenmeyer de 100 ml quelques parcelles d'iode bisublimé finement pulvérisé, avec 50 ml d'eau bidistillée. On porte vers 50°, en agitant pendant trois minutes. Cette solution correspond à de l'iode environ N/500.

Pour le dosage, on en introduit 7 ml dans le barboteur avec un petit excès d'iode. On veillera à ce que la solution ne perde pas sa teinte jaune orangé en cours d'opération. Pour cela, on réchauffe de temps en temps la partie inférieure du barboteur. La suite de l'opération est la même que celle signalée pour l'eau bromée.

Résultats :

Prise de départ	Dosage	Anode	Catode
20 mcg	19,8	Traces	0
40 mcg	37	3	0
60 mcg	55	5	0
80 mcg	74	6	0
100 mcg	92	8	0

c) *Utilisation de la liqueur N/50 d'iode*
(préconisée par Merville et Dequidt)

Le protocole opératoire est toujours le même. L'élimination de l'excès d'iode par ébullition est plus difficile que dans le cas précédent, du fait de la présence d'iodure de potassium. On peut activer son départ grâce à un courant de gaz carbonique.

La réaction colorée, dans ce cas, doit être obtenue impérativement par la méthode au chlorure stanneux. En effet, la solution N/50 d'iode renferme 25 g par litre de IK, qui donne naissance avec le sulfate de cuivre du réactif sulfomolybdeux à un floculat d'iodure de cuivre I.

Résultats :

Prise de départ	Dosage	Anode	Catode
20 mcg	20	0	0
40 mcg	36	4	0
60 mcg	55	5	0
80 mcg	74	6	0
100 mcg	92	8	0

d) *Utilisation d'une solution N/50 d'hypochlorite de sodium*

Cette solution est préparée extemporanément par dilution convenable d'une solution-mère titrée iodométriquement. L'excès d'hypochlorite est éliminé ultérieurement par un excès de chlorure d'ammonium très pur (ajouter une pincée dans le tube et porter le tout au bain-marie, jusqu'à élimination de l'azote).

Comme dans le cas précédent, il est nécessaire d'utiliser la réaction au chlorure stanneux car l'ion Cl introduit dans le liquide donnerait un précipité de chlorure de cuivre I, en présence du réactif sulfomolybdeux.

Résultats :

Prise de départ	Dosage	Anode	Catode
20 mcg	20	0	0
40 mcg	37	3	0
60 mcg	56	4	0
80 mcg	75	5	0
100 mcg	93	7	0

e) *Essai avec le dichromate de potassium*

Les essais ont porté sur des solutions à 1 p. 100, demi-saturées, saturées soit en milieu acide, neutre ou alcalin. Le virage d'un papier de Cribier placé à la sortie du barboteur permet d'affirmer que, dans tous les cas, l'oxydation n'est pas quantitative.

f) *Utilisation du MnO_4K 0,1 N*

Le problème à résoudre est l'élimination de l'excès de MnO_4K après la réaction. Nous avons essayé :

1° L'eau oxygénée, mais elle donne par la suite une surcoloration due à la formation de bleu de molybdène;

2° L'acide oxalique; il inhibe la réaction car il forme un complexe avec les ions molybdiques;

3° Les persels, l'acide persulfurique; ils masquent tous par la suite la réaction.

L'emploi de *nitrite de sodium* nous a permis de résoudre le problème. La technique est la suivante :

Après l'opération, ajouter dans le barboteur, à la solution de permanganate :

V gouttes de réactif molybdique (ce qui évite l'addition d'acide) ;

III gouttes de solution de $NaNO_2$ à 10 p. 100 dans l'eau bidistillée.

Agiter. Ajouter :

III à IV gouttes d'eau de brome saturée pour éliminer l'excès de nitrite (nous avons remarqué que l'action du brome est impérative, sinon la réaction n'est pas quantitative).

Chauffer à l'ébullition pour éliminer l'excès de brome.

Compléter au volume initial et ajouter III gouttes de réactif molybdeux.

Résultats :

Prise de départ	Dosage	Anode	Catode
20 mcg	20	0	0
40 mcg	37	3	0
60 mcg	56	3	0
80 mcg	75	5	0
100 mcg	93	7	0

g) *Utilisation du réactif sulfo-molybdique pur*

Nous avons enfin essayé d'établir un dosage de AsH_3, basé sur ses propriétés réductrices, en particulier sur le réactif sulfomolybdique (réaction comparable à celle du chlorure stanneux). La coloration bleue apparaît, mais ne

permet pas un dosage. Nous avons également constaté que AsH_3 est sans influence sur le réactif phosphotungstomolybdique, même à chaud.

Observations générales

Etant donné sa sensibilité, nous avons surtout appliqué cette technique aux dosages de très faibles quantités d'arsenic, comprises entre 0,2 et 100 mcg dans la prise d'essai. Les « bilans » antérieurement signalés nous indiquent que les pertes dues à la diffusion portent sur une quantité d'arsenic correspondant à environ 7 p. 100 de la dose de départ. Comme nous l'avons vu, on pourra facilement éviter cette perte en effectuant une nouvelle électrolyse sur le liquide anodique que l'on fait passer dans le bac catodique, le liquide de barbotage restant intact. Pour les doses inférieures à 30 mcg, nous savons déjà que la diffusion n'a pas lieu et que le chiffre a une valeur absolue.

Avantages de cette méthode

1° Elle permet de doser de très petites quantités d'arsenic avec une excellente précision, *même lorsque cet élément est mélangé à de l'antimoine*. En effet, il n'existe pas de complexe bleu antimonié céruléomolybdique. Nous l'avons vérifié en introduisant dans l'appareil électrolyseur des doses croissantes de Sb : après six heures de fonctionnement, la réaction colorée appliquée au liquide de barbotage est toujours négative, quel que soit l'oxydant utilisé.

Ce fait semble important, car les techniques employées couramment pour le dosage de l'arsenic sont influencées par la présence de l'antimoine, qu'il s'agisse de celles de Bougault, Marsh ou Cribier.

2° Cette méthode est absolument spécifique dans les conditions opératoires décrites.

Seul P_2O_5 contenu dans les réactifs est susceptible de jouer un rôle parasite; or, il est facile de l'éliminer en préparant ces réactifs avec de l'eau bidistillée. L'essai à

blanc effectué avant les dosages met à l'abri de toute cause d'erreur.

3° La méthode est pourvue d'une grande sensibilité : nous avons pu mettre à l'épreuve cette qualité au cours de dosages qui furent demandés au Laboratoire.

4° Cette méthode est, à proprement parler, un dosage, les techniques classiques représentant plutôt une évaluation.

5° La méthode est applicable directement aux liquides de destruction nitro-sulfurique.

Application de la méthode au dosage de l'hydrogène arsénié dans l'air

On sait que le gaz AsH_3 est pourvu d'une grande toxicité, il renferme 96 p. 100 en poids d'arsenic. La littérature mentionne de nombreux cas d'empoisonnement. C'est un poison sanguin, d'une activité hémolytique intense. D'autre part, il lèse le système nerveux central en provoquant des phénomènes de narcose et de paralysie. Il peut entraîner la mort si l'on respire pendant trente minutes une atmosphère qui en contient 10 à 20 ml par mètre cube. Etant donné la faible concentration à partir de laquelle l'arsine commence à être toxique pour l'homme, il est nécessaire, pour effectuer son dosage dans l'air, d'utiliser une méthode très sensible. Pour cette raison, nous proposons la technique que nous venons de décrire.

Les méthodes employées habituellement sont des applications des réactions chimiques de AsH_3 :

— Action sur le papier au chlorure mercurique;

— Action sur une solution aqueuse de NO_3Ag;

— Méthode de Merville et Dequidt [1];

— Action sur NO_3Ag et transformation de As_2O_3 ainsi formé en arséniate ammoniaco-magnésien (Fabre).

Nous proposons le *mode opératoire* suivant :

Prélever l'air incriminé suivant la méthode classique, dans des ampoules où règne le vide, puis le chasser par

(1) Lespagnol. — *Bull. Soc. Chim.*, 5e sér., **10**, 378.

du mercure vers un tube barboteur de Maquenne contenant l'une des solutions oxydantes déjà étudiées. Régler le débit de mercure de façon que le barbotage se fasse au rythme d'une bulle à la seconde, comme dans le cas de l'électrolyse. Après passage d'un volume déterminé d'air, transvaser la solution oxydante dans un tube jaugé à 10 ml. Eliminer l'excès d'oxydant. Ramener le volume à 10 ml. Pratiquer la réaction céruléomolybdique sur 5 ml. Lire au photomètre. Se reporter à la courbe de référence et multiplier le chiffre obtenu par le facteur $1{,}04 \frac{(AsH_3)}{As}$. Evaluer en mg de AsH_3 par litre d'air.

Au cas où la teneur en arsine serait forte, refaire la réaction sur 1 ml seulement des cinq qui restent.

On peut aussi opérer sur place, en aspirant l'air par le système à dépression classique du réservoir d'eau à robinet inférieur. Pour évaluer la toxicité de l'atmosphère étudiée, on se reportera au tableau réalisé par Flury et Zernik.

Remarque. — Pour le cas où l'air incriminé contiendrait d'autres gaz toxiques, il faut savoir que si SbH_3, SeH_2 et TeH_2 ne gênent pas la réaction, il est toutefois absolument nécessaire d'éliminer PH_3 car il est oxydé en PO_4H_3 par notre méthode.

Cette opération est réalisée en introduisant dans le circuit gazeux, avant le barboteur, un autre barboteur contenant de l'acide sélénieux (technique de Wilnet).

CHAPITRE V

Application de l'appareil électrolyseur au dosage de l'antimoine.

Le dosage de l'antimoine en toxicologie représente un délicat problème que les techniques usuelles ne semblent pas résoudre d'une manière absolue. En effet, celle de MARSH n'est hélas pas spécifique, pas plus que celle de VIGNOLI-FAUCHON. Les deux autres, COUILLAUD et PLUCHON, ne sont pas à conseiller du fait de leur passage par l'intermédiaire de Sb_2S_3; elles ont une valeur qualitative certaine, mais non quantitative.

C'est pourquoi, parallèlement à l'étude de AsH_3, nous avons mené celle de son parent proche : SbH_3.

La marche générale de la méthode que nous proposons est la même que celle déjà décrite pour l'arsenic dans le chapitre précédent; elle comprend donc trois étapes :

a) Hydrogénation électrolytique de l'antimoine présent dans la prise d'essai;

b) Oxydation de SbH_3 ainsi libéré;

c) Dosage du dérivé oxygéné antimonié.

1° *Hydrogénation électrolytique*

Nous ne reviendrons pas sur le premier temps; son étude détaillée est exposée dans le chapitre premier.

Contrairement à ce que prétendent certains auteurs,

l'antimoine est entièrement réduit sous l'action de l'hydrogène naissant cathodique et se comporte exactement comme l'arsenic dans les conditions opératoires que nous avons définies. Toutefois, s'il est complexé par l'acide tartrique, sous forme d'émétique, la transformation en hydrure n'est plus quantitative.

Nous envisagerons maintenant le deuxième et le troisième temps.

2° *Etude des réactifs d'oxydation de l'hydrogène antimonié. Dosage de l'oxyde d'antimoine*

Nous nous sommes évidemment adressé tout d'abord aux solutions oxydantes utilisées dans le cas de AsH_3, dans l'espoir qu'il nous serait possible de réaliser en une seule opération un dosage combiné des deux éléments As et Sb.

Nous avons adopté comme méthode de dosage de l'antimoine dans le liquide d'oxydation, celle de Caille et Weill, qui sera exposée ultérieurement. C'est, en effet, la plus sensible et la plus précise.

Notre premier essai d'oxydation a porté, comme pour l'arsenic, sur l'utilisation de :

a) *L'eau bromée saturée.* — Nous avons remarqué que, si l'on fait barboter dans ce réactif de l'hydrogène riche en SbH_3, on voit apparaître, après élimination de l'excès de brome par ébullition, un trouble laiteux qui sédimente avec le temps.

Ce composé est de l'anhydride antimonieux, il en possède tous les caractères analytiques.

Comme pour l'arsenic, nous avons établi un « bilan » en dosant Sb dans le liquide d'oxydation par la réaction de Caille et Weill, et dans les liquides anodique et cathodique par la méthode au papier argentique. Ce papier réactif a été préparé en immergeant pendant une minute des bandelettes de papier à dessin Wattmann dans une solution à 10 p. 100 de NO_3Ag à 20°.

La marche de l'opération est identique à celle du Cribier ; il est nécessaire toutefois d'opérer à l'obscurité. Nous avons confectionné une gamme étalon allant de 1 à 40 mcg préparée dans les mêmes conditions.

Pour chaque expérience, nous avons dosé Sb dans le liquide d'oxydation ramené à 10 ml : par la méthode de Caille et Weill sur 5 ml, par celle au papier d'argent sur les 5 autres.

Technique de Caille et Weill. — Elle est basée sur l'évaluation d'un trouble laiteux jaune d'iodostibinate d'antipyrine.

Réactifs : antipyrine en solution aqueuse à 7 p. 100,
IK solution à 10 p. 100,
HCl pur (d = 1,19).

Mode opératoire : verser dans un tube à essai :
5 ml de liquide,
0,5 ml de HCl,
5 ml de solution d'antipyrine.
Agiter. Ajouter 5 ml de solution de IK.
Attendre quatre minutes.

Comparer à une gamme étalon réalisée dans les mêmes conditions avec des doses connues de Sb.

Limite de sensibilité : 0,005 mg.

Les doses suivantes de Sb ont été introduites à la catode : 20, 40, 60, 80 mcg. Après six heures d'électrolyse, nous avons chassé l'excès de brome à l'ébullition, complété le volume à 10 ml et fait la réaction de Caille et Weill sur 5 ml. Les liquides anodique et catodique ont été recueillis quantitativement et mis dans des appareils de Cribier munis de la bandelette argentique, ainsi que les 5 autres ml correspondant à l'oxydation.

Résultats :

Sb introduit (en mcg)	Sb retrouvé (en mcg)				Perte	
	Anode	Catode	Liquide oxydant		(en mcg)	(p. 100)
			Caille et Weill	Cribier		
20	0	0	5	5	10	50
40	1	0	8	8	23	58
60	3	0	10	10	37	61
80	4	1	15	15	45	56

Ces résultats prouvent donc que l'eau bromée saturée ne retient pas d'une façon quantitative SbH_3.

b) *Essai de l'iode N/50.* — Le plan de cette étude est exactement le même que le précédent; la solution d'iode N/50 s'est montrée un oxydant encore plus mauvais que le brome vis-à-vis de SbH_3, comme l'on peut en juger d'après le tableau suivant.

Sb introduit (en mcg)	Sb retrouvé (en mcg)				Perte (en mcg)
	Anode	Catode	Liquide oxydant		
			Caille et Weill	Cribier	
20	0	0	0	0	20
40	2	0	5	5	28
60	4	0	7,5	7,5	41
80	5	0	10	10	55

c) *Emploi de l'hypochlorite de soude N/50.* — Il faut avoir soin d'éliminer d'une manière absolue l'excès de

ClONa, car ce dernier, au cours de la réaction de Caille et Weill (milieu chlorhydrique, présence de KI), donnerait naissance à de l'iode, d'où précipitation d'iodo-antipyrine.

Pour éviter cet inconvénient, nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Traiter par une pincée de NH_4Cl la solution oxydante pendant trente minutes au bain-marie. Ajouter 0,5 ml de HCl, puis une goutte de IK en solution saturée. S'il apparaît une légère coloration due à la libération d'iode, la faire disparaître par une goutte de $S_2O_3Na_2$ 0,1 N.

Sur 5 ml de cette solution ramenée à 10 ml, appliquer la réaction néphélométrique.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Sb introduit (en mcg)	Sb retrouvé (en mcg)			Perte (en mcg)
	Anode	Catode	Liquide	
20	0	0	5	15
40	2	0	12	26
60	4	0	20	36
80	6	0	30	44

Remarque. — Le rendement n'est pas augmenté si l'on ajoute de l'acide tartrique à la solution oxydante. En effet, on pouvait penser que ce corps, en transformant Sb_2O_3 en émétique au fur et à mesure de sa formation, favoriserait sa rétention.

d) Devant l'impossibilité d'utiliser les trois oxydants précités en vue du dosage de Sb, nous nous sommes adressé au dichromate de K. Cette étude n'a pas été détaillée, comme les précédentes. Nous nous sommes contenté de placer à la sortie du barboteur de Maquenne un papier réactif argentique. La solution de dichromate ne retient,

elle aussi, SbH_3 que partiellement, quels que soient sa concentration, son *p*H et la température de l'expérience.

Comme oxydant parfait de SbH_3, la littérature ne mentionne que l'acide iodique [1] ; mais devant la difficulté d'en éliminer l'excès, nous avons préféré ne pas l'utiliser.

e) C'est alors que notre étude s'est orientée vers *l'utilisation de* MnO_4K, comme agent oxydant du gaz SbH_3 : nous avons trouvé que les solutions de ce sel de titres 0,1 N et même 0,05 N neutres ou acides résolvent le problème.

Toutefois, il est nécessaire d'éliminer l'excès de MnO_4K dont la coloration interdirait par la suite toute appréciation diaphanométrique. Pour cela, il suffit de passer en milieu sulfurique et d'ajouter à chaud l'un des corps suivants : BrK, acide oxalique, bisulfite de sodium, nitrite de sodium. Il sera alors possible de doser Sb.

Dans la méthode que nous avons mise au point, nous avons utilisé une liqueur de MnO_4K N/20 un peu spéciale : en effet, elle contient 0,5 p. 100 en volume de SO_4H_2 pur (d = 1,84), ce qui nous évitera d'ajouter ultérieurement de l'acide.

Nous avons remarqué que, pendant les six heures d'électrolyse, il se formait à l'intérieur du barboteur un dépôt d'oxydes de manganèse qui renferme une certaine partie de l'antimoine. C'est pourquoi il est nécessaire d'opérer de la façon suivante, après les six heures de marche : chauffer le barboteur vers 80° en l'immergeant dans un bain-marie. Introduire goutte à goutte, par une tubulure, de la solution saturée de SO_3HNa; III à IV gouttes suffisent normalement. Agiter à chaque affusion. La décoloration est instantanée, ainsi que la dissolution des oxydes bruns.

Transvaser alors quantitativement le liquide dans un tube jaugé à 10 ml. Ramener à ce volume, refroidir et pratiquer la réaction de Caille et Weill sur 5 ml. Comparer à une gamme étalon réalisée dans les mêmes condi-

(1) Guttich. — Ueber Bestimmungsmethoden für Arsen und Antimon wasserstoff. Leipzig, 1909.

tions avec des doses connues de Sb. Doubler le chiffre ainsi trouvé. Nous avons, comme pour l'arsenic, dressé un bilan du comportement de Sb au cours de l'opération :

Sb introduit (en mcg)	Sb retrouvé (en mcg)		
	Anode	Catode	Liquide ox.
20	0	0	20
40	2	0	38
60	4	0	56
80	6	0	74
100	8	0	92

Application : recherche de l'hydrogène antimonié dans l'air

La méthode que nous venons d'exposer peut être appliquée au dosage de SbH_3 dans l'air, les conditions opératoires étant les mêmes que celles décrites pour le dosage de AsH_3. Les autres gaz (PH_3, AsH_3, SeH_2) susceptibles d'être présents dans l'air n'influencent pas la réaction.

CHAPITRE VI

Dosage simultané de l'arsenic et de l'antimoine.

Lorsque ces deux éléments se trouvent associés, le problème de leur dosage est très délicat.

En effet, il n'existe pas de méthode rigoureusement spécifique pour chacun d'eux.

Dans celle de MARSCH, on différencie antimoine et arsenic, d'après la position de leurs anneaux.

D'autre part, on utilise classiquement les réactions différentes que donnent AsH_3 et SbH_3, avec une solution de nitrate d'argent : le premier donne naissance à de l'acide arsénieux, le second forme un précipité d'antimoniure d'argent. Par filtration, on obtient donc une liqueur contenant l'arsenic et un précipité contenant l'antimoine. Pour doser l'arsenic, il faut alors éliminer l'excès de $AgNO_3$, et pour solubiliser l'antimoine il est nécessaire d'opérer une fusion sur $SbAg_3$. Ce procédé de séparation implique donc une cascade d'opérations chimiques préjudiciables à la précision des résultats.

Dans les travaux précédemment exposés (chapitres III et IV), *nous avons vu que la présence de l'antimoine n'influençait pas le dosage de l'arsenic et réciproquement.*

Aussi, partant de ces données, nous avons mis au point une technique qui permet de les doser sur une même prise d'essai, d'après le principe suivant :

Le liquide, contenant les deux métalloïdes, est soumis à l'hydrogénation électrolytique suivant le protocole anté-

rieurement décrit. Les deux hydrures ainsi formés sont oxydés dans le barboteur de Maquenne contenant la solution 0,05 N de permanganate.

Après élimination de l'excès d'oxydant dans le barboteur même, par III a IV gouttes de nitrite de sodium à 10 p. 100, en présence de la même quantité de réactif sulfomolybdique, on ajoute III à IV gouttes d'eau bromée saturée. On porte à l'ébullition pour détruire l'excès de brome et on ramène le volume à 10 ml.

Sur 5 ml, on dose l'arsenic colorimétriquement, selon le procédé décrit au chapitre IV; sur l'autre partie, on dose l'antimoine, selon la technique indiquée au chapitre V.

Dans ces conditions, les limites de sensibilité sont respectivement de 0,4 mcg pour l'arsenic et 10 mcg pour l'antimoine.

Nous avons fait des expériences avec des solutions contenant les doses suivantes d'arsenic et d'antimoine :

	Introduit		Retrouvé	
a)	As	20 mcg	As	20 mcg
	Sb	40 —	Sb	38 —
b)	As	80 —	As	74 —
	Sb	20 —	Sb	20 —
c)	As	8 —	As	8 —
	Sb	80 —	Sb	74 —

Lorsque la dose retrouvée est plus faible que la dose introduite, cela correspond à la diffusion vers l'anode, comme on peut le constater d'après les résultats des chapitres III et IV.

CONCLUSIONS

Les techniques classiques de dosage de l'arsenic présentent un inconvénient majeur : elles ne sont pas rigoureusement spécifiques. Celles de MARSH et CRIBIER, en effet, sont influencées par l'antimoine et sont tributaires du bon fonctionnement d'un appareil à hydrogénation chimique. Celle de BOUGAUT risque d'être perturbée par des cations étrangers.

Pour ces raisons, nous avons essayé de trouver une méthode de dosage spécifique. L'arsenic est tout d'abord extrait du milieu qui le contient par hydrogénation électrolytique, dans un appareil que nous avons spécialement conçu et mis au point à cet effet. Cette technique d'hydrogénation peut être d'ailleurs généralisée et nous l'avons appliquée également aux dérivés phosphorés et antimoniés.

Dans le chapitre premier, nous décrivons notre appareil, composé d'une cellule à membrane de collodion. L'hydrogène est produit par électrolyse d'une solution d'acide sulfurique pur avec une catode en plomb et une anode en platine.

L'étude détaillée de cette réaction nous a conduit à envisager l'influence de la position de l'anode et le problème de la diffusion anodique en fonction du temps et de la dose d'arsenic.

Cet appareil produit un hydrogène rigoureusement pur, avec un débit régulier, avantages incontestables par rapport au mode classique basé sur le couple $Zn - SO_4H_2$. Il offre différentes possibilités de dosage de l'arsenic, à partir du stade AsH_3.

Dans le chapitre II, nous avons tenté une application au dosage des hypophosphites; nous avons montré que, même par cette méthode, leur hydrogénation n'est pas quantitative et qu'elle n'affecte qu'une faible proportion de la dose mise en jeu. Nous avons également vérifié que les phosphates n'étaient pas réduits par l'hydrogène catodique. En poursuivant l'étude des hypophosphites, nous avons mis au point une réaction colorée qui permet leur dosage.

Dans le chapitre III, nous avons utilisé les avantages de notre appareil d'hydrogénation pour réaliser une modification de la méthode classique de Cribier. Nous obtenons des taches circulaires, nettement démarquées, donc facilement comparables entre elles et qui, d'autre part, ne sont pas influencées par AsH_3 et SbH_3 exogènes, impuretés fréquentes du zinc. Nous avons ainsi réalisé quatre gammes-étalon de taches dont le diamètre correspond à des doses définies d'arsenic. Nous avons réussi à abaisser la limite de sensibilité de la réaction de Cribier, en diminuant la teneur en mercure des papiers réactifs.

Cette technique, que nous appelons « Cribier électrolytique », présente donc sur le Cribier classique des avantages sensibles.

Le chapitre IV est consacré à la mise au point d'une méthode de dosage de l'arsenic rigoureusement spécifique, basée sur la réaction céruléomolybdique de Denigès.

La première étape consiste à extraire l'arsenic du milieu de départ sous forme de AsH_3 à l'aide de notre appareil. L'hydrure est ensuite transformé au fur et à mesure de sa formation en acide arsénique, par barbotage dans une solution oxydante. Après élimination de l'excès d'oxydant, l'arsenic est dosé colorimétriquement par céruléomolybdie.

Nous avons étudié différents oxydants et retenu les plus efficaces : eau bromée, eau iodée, iode N/50, hypochlorite N/50, permanganate N/10. Dans chaque cas, nous avons établi un bilan en fonction des doses de départ et

des quantités retrouvées. D'autre part, une étude détaillée de la réaction céruléomolybdique nous a permis d'en définir les modalités optimums applicables à notre étude.

L'avantage primordial de cette méthode est sa haute spécificité; elle conserve, en effet, toute sa valeur, quelle que soit la quantité d'antimoine mise en jeu aux côtés de l'arsenic. D'autre part, elle permet de doser avec une grande précision des fractions très faibles d'arsenic, de l'ordre du microgramme, dans la prise d'essai. Cette qualité nous a permis de l'appliquer au dosage de l'hydrogène arsénié dans l'air.

Nous avons dit que notre appareil d'hydrogénation dépassait le cadre de l'arsenic. Aussi l'avons-nous adapté au dosage de l'antimoine, dans une étude exactement calquée sur celle de l'arsenic, et qui fait l'objet du chapitre V. Nous retrouverons donc ici un protocole opératoire connu, divisé en trois étapes : hydrogénation électrolytique de l'antimoine, oxydation de SbH_3 ainsi formé, dosage du dérivé oxygéné antimonié. Nous avons repris les mêmes solutions oxydantes que pour l'arsenic et trouvé que, seul, le permanganate retient quantitativement SbH_3. Après élimination de l'excès d'oxydant, l'acide antimonieux formé est dosé par la méthode de Caille et Viel à l'iodostibinate d'antipyrine.

Les conditions opératoires de cette méthode la rendent rigoureusement spécifique; elle n'est pas influencée par l'arsenic, comme nous l'avons vérifié, et, d'autre part, le bismuth qui pourrait troubler le terme final n'est pas réduit dans l'appareil électrolyseur. Aussi l'avons-nous appliquée au dosage de SbH_3 dans l'air.

Nous venons de voir que les deux méthodes de dosage de l'arsenic et de l'antimoine sont l'une et l'autre spécifiques. Cette qualité nous a permis de mettre au point une technique des dosages simultanés de ces deux éléments, pour une même prise d'essai, étude qui fait l'objet du chapitre VI.

En effet, le mélange des deux hydrures obtenus dans notre appareil est oxydé dans une liqueur permanganique. L'excès d'oxydant éliminé, on dose l'arsenic par céruléo-molybdie sur une partie aliquote. Sur l'autre partie, on dose l'antimoine par néphélémétrie. Les moyens classiques pour différencier ces deux métalloïdes, aux propriétés chimiques si voisines, étant principalement qualitatifs, nous nous permettons d'insister sur l'importance relative de ce chapitre au point de vue toxicologique.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

Introduction 1

Chapitre premier. — Mise au point d'un appareil électrolytique en vue de la production d'hydrogène arsénié. 3

Chapitre II. — Application de l'appareil électrolyseur a l'hydrogénation des hypophosphites. Réaction nouvelle de l'ion hypophosphoreux 12

Chapitre III. — Application de l'appareil électrolyseur au dosage de l'arsenic. Modification de la méthode de Cribier 15

Chapitre IV. — Dosage colorimétrique de quantités d'arsenic comprises entre 0 et 100 mcg 21

Chapitre V. — Application de l'appareil électrolyseur au dosage de l'antimoine 34

Chapitre VI. — Dosage simultané de l'arsenic et de l'antimoine 41

Conclusions 43

Bordeaux. — Imp. E. Drouillard, place de la Victoire, 3.

QUESTION PROPOSÉE PAR LA FACULTÉ

LES PEINTURES SOUS-MARINES TOXIQUES

Vu :
Pour le Doyen :
L'Assesseur,
R. SIGALAS.

Vu, bon à imprimer :
Le Président,
R. CASTAGNOU.

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 11 Décembre 1953.
Le Recteur,
E. DELAGE.